

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-041161

(43)Date of publication of application : 21.02.1991

(51)Int.Cl.

C08L101/00  
C08K 3/04

(21)Application number : 01-177483

(71)Applicant : NIPPON KASEI KK

(22)Date of filing : 10.07.1989

(72)Inventor : SUZUKI TAKESHI  
SAKAGAMI HARUO

## (54) PRODUCTION OF THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a thermoplastic resin composition which does not produce any noxious acidic gas during kneading and is improved in flame retardancy by kneading a thermoplastic resin with thermally expansible graphite of a low acidic impurity content below a specified temperature.

CONSTITUTION: Thermally expansible graphite of a  $\text{pH} \geq 4.5$  in a 1wt.% aqueous dispersion thereof is prepared by, for example, a process comprising stirring a graphite powder in a mixture of concentrated sulfuric acid with hydrogen peroxide water, washing the powder well with water, optionally neutralizing it with ammonia water or the like, and drying it. A thermoplastic resin composition is obtained by kneading this graphite with a thermoplastic resin (e.g. polyethylene) with, e.g. a Henschel mixer while keeping the temperature of the melt-mixture at  $210^{\circ}\text{C}$  or below. In this way, the melt-mixture does not react acidic, and the flame retardancy of the obtained thermoplastic resin composition can be markedly increased.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-41161

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)2月21日

C 08 L 101/00  
C 08 K 3/04

KAB

7167-4 J

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 熱可塑性樹脂組成物の製造方法

⑯ 特 願 平1-177483

⑰ 出 願 平1(1989)7月10日

⑱ 発 明 者 鈴木 武 嗣 福島県いわき市小名浜字高山34番地 日本化成株式会社内  
⑲ 発 明 者 坂 上 春 雄 福島県いわき市小名浜字高山34番地 日本化成株式会社内  
⑳ 出 願 人 日本化成株式会社 福島県いわき市小名浜字高山34番地  
㉑ 代 理 人 弁理士 長谷川 一 外1名

明 細 書

1 発明の名称

熱可塑性樹脂組成物の製造方法

2 特許請求の範囲

(1) 熱可塑性樹脂と、1重量%水分散液のpHが4.5以上の熱膨張性黒鉛を、該熱可塑性樹脂と熱膨張性黒鉛の混練混合物の温度を210℃以下に保持して混練することを特徴とする熱可塑性樹脂組成物の製造方法。

3 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は難燃性の改善された熱可塑性樹脂組成物に関する。本発明の組成物はプラスチック成形の分野で利用される。

〔従来技術〕

熱可塑性樹脂、とりわけポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニール等の汎用樹脂製品は、日用品、玩具、電化製品、建築資材等の分野できわめて多量に生産、使用されているが、何れも高温下で融解し、また、火焰に接

すると容易に燃焼するため、各種の方法で難燃化処理が施されている。難燃化方法として広く用いられている方法には、ハロゲン化合物、ハロゲン化リン酸エステル化合物、金属水酸化物、金属酸化物、三酸化アンチモン等を樹脂に含有させる方法がある。

また、かかる目的を達成する別の手段として、米国特許第3,574,644号にはポリエチレンに熱膨張性黒鉛を添加することにより難燃性を高める方法が提案されている。

しかしながら、従来公知の方法で得られる熱膨張性黒鉛を含有する熱可塑性樹脂組成物は難燃性が必ずしも良好でないばかりでなく、熱膨張性黒鉛を混練する際、該熱膨張性黒鉛に含有される硫酸を主成分とすると思われる酸性ガスが発生し、装置を腐食する恐れがある等の問題が認められた。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明は、熱膨張性黒鉛を熱可塑性樹脂に添加、混練する際、有害な酸性ガスの発生がなく、かつ、~~得られる~~難燃性の優れた熱可塑性樹脂組成物を製

造する方法を提供しようとするものである。

〔課題を解決するための手段〕

上記問題点を解決するために、本発明者らは鋭意検討した結果、特定の熱膨張性黒鉛と熱可塑性樹脂を特定の温度条件下で混練することによって上記の課題を解決しうることを見出した。即ち、本発明は、熱可塑性樹脂と1重量%水分散液のpHが4.5以上の熱膨張性黒鉛を、該熱可塑性樹脂と熱膨張性黒鉛の混練混合物の温度を210℃以下に保持して混練することを特徴とする熱可塑性樹脂組成物の製造方法を要旨とするものである。以下に本発明を詳細に説明する。

本発明に使用される熱膨張性黒鉛の原料黒鉛、製造方法には特に制限はないが、その特性としては、1000℃で10秒間、急激に加熱するときの膨張度が50～250ml/gであることが望ましく、このような熱膨張性黒鉛は、例えば、98%濃硫酸と60%過酸化水素水の混合物中におよそ20～100メッシュに粉砕された黒鉛を、45℃以下で10分～30分接触させ、水洗、乾

4.5未満では混練作業中、酸性ガスが発生し、また得られる熱可塑性樹脂組成物の難燃性の改善も十分とはいえない。1重量%水分散液のpHが4.5以上の熱膨張性黒鉛は、上記酸処理後の黒鉛の水洗をくり返し、過剰の酸を除去することによっても得られるが、ある程度水洗を行った後、アンモニア、脂肪族低級アミン、アルカリ金属化合物或いはアルカリ土類金属化合物で中和して得ることもできる。熱可塑性樹脂組成物の難燃性改善の点及び熱膨張性黒鉛の製造工程における排水処理の点からも、中和処理を施した熱膨張性黒鉛を用いることが好ましい。

脂肪族低級アミンとしては、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミンが挙げられる。

アルカリ金属化合物及びアルカリ土類金属化合物としては、カリウム、ナトリウム、カルシウム、バリウム又はマグネシウムの水酸化物、酸化物、炭酸塩、硫酸塩、有機酸塩から選ばれる化合物が挙げられる。

燥を行うことにより製造することが出来る。

熱膨張性黒鉛の膨張度は、一般に該熱膨張性黒鉛の粒度に左右され、粒度がおおよそ80メッシュより細くなると、膨張性が小さくなる傾向があり、150メッシュより細かい場合は、膨張度が極端に低下し、その結果、熱可塑性樹脂組成物製品の難燃化効果は著しく低下する。

従って、本発明で使用される熱膨張性黒鉛の粒度は、100メッシュより大きいものが望ましい。一方、20メッシュより大きいものは膨張度も大きく、難燃性付与の点では効果があるが、熱可塑性樹脂と混練する際、樹脂中への分散性が低下することがある。

熱膨張性黒鉛の粒度は、通常、これを製造する際の原料黒鉛の粒度に依存しているので、粒度の調整を原料黒鉛で行ってもよく、また膨張後の黒鉛を粉砕して分級して行ってもよい。

本発明で使用される熱膨張性黒鉛は、その1重量%水分散液のpHが4.5以上、好ましくは4.5～10の範囲にあることが必要である。pHが

これらの中、好ましい具体例としては、アンモニア、苛性カリ、苛性ソーダ、炭酸カリ、炭酸ソーダ、ギ酸ソーダ、酢酸ソーダ、クエン酸ソーダ、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、水酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、炭酸マグネシウム、酢酸カルシウム、酢酸バリウム、酢酸マグネシウム等が挙げられ、これらの化合物は単独でも2種以上組合せて使用することもできる。

これらの化合物は、酸処理後の黒鉛に含有される遊離硫酸を中和する当量で使用され、該遊離硫酸との間で塩を形成していることが望ましいが、過剰分は化合物のまま含有されていてもよい。即ち、黒鉛を酸処理し、水洗後或は水洗工程で、アンモニア、脂肪族低級アミン、アルカリ金属化合物或はアルカリ土類金属化合物をそのまま又は水との混合物として添加し、必要に応じてこれらの化合物の過剰分を除去し、乾燥することにより熱膨張性黒鉛を製造する。

本発明で用いられる熱可塑性樹脂としては、例

例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブチレン及びこれらのモノマーと酢酸ビニル、アクリル酸エステルとの共重合体<sup>等</sup>のポリオレフィン樹脂類、ポリ塩化ビニル樹脂類、ポリスチレン、アクリロニトリル-スチレン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体等のスチレン系樹脂類、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル系樹脂類、ナイロン等のアミド樹脂類、ポリオキシメチレン等のエーテル系樹脂類の他、塩素化ポリエチレン、ポリ~~ブタジエン~~<sup>ブタジエン</sup>、ポリイソブレン等のエラストマー類の各種樹脂類を代表的なものとして挙げる事が出来る。これらの中では、結晶化しにくい化学構造を有し、融点が低く、熔融粘度が小さく、ノルト・フロー・レート(MFR)等で表される流動性の高いものがより好適である。特に好適な樹脂としてはポリオレフィン類、例えば密度が $0.915 \sim 0.935 \text{ g/ml}$ で融点が $115^\circ\text{C}$ 未満、JIS K-6760で規定される $190^\circ\text{C}$ におけるノルト・フロー・レートが $1 \sim 100 \text{ g/10 min}$ の低密度ポリエチレン、

で単軸又は二軸スクリュウ押出機、ニーダー、バンバリーミキサー等通常使用される混練機で混練するか、あるいは、加熱二本ロール等を使用し、切り返し操作を行って混練する方法等を挙げる事が出来る。

混練する際の温度条件としては、使用する熱可塑性樹脂原料の融点以上、混練混合物の温度として $210^\circ\text{C}$ を上限とする範囲である。

一般に熱膨張性黒鉛の添加により混合物の流動性が樹脂単独の場合より低下する傾向があるので融点より $30^\circ\text{C}$ 以上高い温度に設定して混練することがより有利であり、又、上限温度の設定については混練操作中の自己発熱による温度上昇があるので $200^\circ\text{C}$ 以下に設定することが好適である。

混練時間は、混練装置の種類、温度条件、樹脂の流動性により異なるが、通常2分～20分である。混練混合物の温度が上限の $210^\circ\text{C}$ に近づくにつれ、混練時間を短く設定する必要がある。一方、温度が低くなるにつれ、混練効率が低下する傾向があり、より長い混練時間を要する。

ノルト・フロー・レートが $1 \sim 100 \text{ g/10 min}$ 程度のポリプロピレン或は酢酸ビニル含量が $10 \sim 90$ 重量%のエチレン-酢酸ビニルコポリマーを挙げる事が出来る。

本発明における熱可塑性樹脂組成物に対する熱膨張性黒鉛の含有比率は、通常、 $3 \sim 60\%$ であって、 $3\%$ <sup>未満</sup>では難燃化が不十分な場合があり、また $60\%$ <sup>をこえると</sup>~~以上~~樹脂の種類にもよるが、熱可塑性樹脂と混練する過程で樹脂混合物の流動性が低下し、均一な混合組成物を得にくい。

なお、本発明の熱可塑性樹脂組成物においては、通常のプラスチック製品に使用される一般的な添加剤、即ち、酸化防止剤、帯電防止剤、滑剤、架橋剤、染料、充填剤等を添加、配合することに関しては特別の制限はなく、従来公知の難燃剤を添加、併用しても良い。

本発明の熱可塑性樹脂組成物を製造する方法としては、熱可塑性樹脂原料と所定量の熱膨張性黒鉛をヘンシェルミキサー、リボンブレンダー等通常使用される混合装置によって攪拌混合し、次い

好適な混練条件としては、例えばバッチ方式のニーダー、バンバリーミキサー等では $170 \sim 190^\circ\text{C}$ (混合物温度)で $3 \sim 5$ 分間程度、又、連続式の押出スクリュウ等では $170 \sim 200^\circ\text{C}$ (混合物温度)で滞留時間として $1 \sim 4$ 分程度である。

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、通常押出シート、射出成形品等とすることが出来る他、発泡剤を添加して発泡成形品として使用することもできる。更にマスターバッチ、コンパウンドとしてその他の熱可塑性樹脂類による希釈、あるいは他の樹脂との混合により成形品に供することもできる。いずれの場合においても、熱膨張性黒鉛の含有比率は要求される難燃性の度合に応じて適宜調整することができることはいうまでもない。

また、本発明により製造される熱可塑性樹脂組成物あるいはこれを用いた成形品については、更に、表面の美装化、耐水化、難燃化等を目的として異種材料との組合せによる複合材料を製造することも可能である。

以下本発明を実施例及び比較例により更に詳細

に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。なお、実施例及び比較例において、「部」は「重量部」を、「%」は「重量%」を示す。

#### 実施例1～8、比較例1～3

第1表に示す熱膨張性黒鉛及び熱可塑性樹脂を第1表に示す配合量及び混練条件で、下記①の混練方法により混練し、熱可塑性樹脂組成物を製造した。混練操作終了時に、水で湿らせたpH試験紙を混練装置内に挿入して気相のpHを調べたところ、酸性を呈さなかった。得られた熱可塑性樹脂組成物を用いて下記②のシート化方法によりシートを製造し、これらについて難燃性試験としてJIS-K-7201に準拠して酸価指数を測定した。結果を第1表に示す。

#### ① 混練方法

ブラベンダー社製「ブラベンダープラスチコーダー」のミキシングチャンバーを第1表に示す温度に設定し、回転数を30rpmに設定し、このチャンバーに、第1表に示す配合量の熱可塑性樹脂を

10秒間の膨張度190ml/g、

Ca(OH)<sub>2</sub>で中和処理

D: 粒度36～80ノッシュ、1000℃、

10秒間の膨張度200ml/g、

水洗処理のみ

#### 熱可塑性樹脂

PE: ポリエチレン 三菱化成(株)製「三菱ポリエチーHD JS110」MFR:11、  
d=0.952

PP: ポリプロピレン 三菱油化(株)製「ノーブレンFY-6」MFR:2.3、d=0.90

EVA: エチレン-酢ビ共重合体 三井ポリケミカル(株)製「エバフレックス150」

MI:30(g/10min)、VA33%

第1表の結果から、本発明の製造方法によって得られた熱可塑性樹脂組成物は、きわめて高い難燃性を示すことが明らかである。また、本発明の製造方法によれば、酸性ガスの発生はみられず、樹脂組成物が酸性を示すことがない。

【発明の効果】

入れ、樹脂が流動状態で混練され始めた状態になってから、引続き第1表に示す配合量の熱膨張性黒鉛をおよそ15秒を要して添加し続けた。同じ条件に保持して混練操作を所定時間続けた。

#### ② シート化方法

予め200℃に設定された熱プレス装置に、120mm×10mm×5mmの金属製のスぺーサーを設置し、前記混練操作の終了した混合物およそ7部を100kg/cm<sup>2</sup>で1分間加熱圧縮し、ついで解圧してシートを得た。

なお、使用した熱膨張性黒鉛及び熱可塑性樹脂の種類を以下に示す。

#### 熱膨張性黒鉛

A: 粒度36～80ノッシュ、1000℃、

10秒間の膨張度200ml/g、NH<sub>3</sub>で

中和処理

B: 粒度36～80ノッシュ、1000℃、

10秒間の膨張度200ml/g、NaOHで

中和処理

C: 粒度36～80ノッシュ、1000℃、

本発明により、熱可塑性樹脂に熱膨張性黒鉛を添加、混練する際、混練混合物が酸性を示すことがなく、かつ得られる熱可塑性樹脂組成物の難燃性をきわめて高くすることが可能となった。

第 1 表

		実 施 例								比 較 例		
		1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3
熱膨張性黒鉛	種類	A	B	C	D	B	B	A	B	A	B	—
	アルカリの種類 <sup>*1</sup>	NH <sub>3</sub>	NaOH	Cs(OH) <sub>3</sub>	—	NaOH	NaOH	NH <sub>3</sub>	NaOH	NH <sub>3</sub>	NaOH	—
	pH <sup>*2</sup>	4.8	7.7	7.2	5.0	7.7	7.7	4.8	4.8	7.7	7.7	—
	配合量(部)	8	8	8	8	12	8	8	8	8	8	0
	配合率(%)	20	20	20	20	30	20	20	20	20	20	0
熱可塑性樹脂	種類	PE	PE	PE	PE	PE	PE	PP	EVA	PE	PE	PE
	配合量(%)	32	32	32	32	28	32	32	32	32	32	40
混練条件	温度(℃) <sup>*3</sup>	180	180	160	180	200	210	200	180	220	230	200
	時間(分) <sup>*4</sup>	20	4	8	4	20	4	4	4	20	4	8
樹脂組成物	pH <sup>*5</sup>	6~7	6~7	6~7	6~7	6~7	6~7	6~7	6~7	4~4.5	4	6~7
	酸価指数(%)	28.1	28.1	28.5	28.1	29.4	27.2	27.6	28.1	24.1	23.7	20.2

\*1 熱膨張性黒鉛を中和したアルカリの種類

\*2 熱膨張性黒鉛の1重量%水分散液のpH

\*3 ミキシングチャンバー内の設定温度

\*4 熱膨張性黒鉛の添加を終了してからの混練時間

\*5 熱膨張性黒鉛の添加を終了して混練開始から4分経過後、水で湿らせたpH試験紙(MACHERY-NAGEL社製スリーバンド「TRITEST」型、pH1~11用)をミキシングチャンバー内に挿入し、混合物の表面に瞬間的に接触させて測定したpH

出願人 日本化成株式会社

代理人 弁理士 長谷川一

(ほか1名)